

特 許 協 力 条 約

PCT

特許性に関する国際予備報告（特許協力条約第二章）

(法第 12 条、法施行規則第 56 条)

[PCT36条及びPCT規則70]

出願人又は代理人 の書類記号 PCT0500200	今後の手続きについては、様式PCT／IPEA／416を参照すること。		
国際出願番号 PCT／JP2005／003121	国際出願日 (日.月.年) 25.02.2005	優先日 (日.月.年) 26.02.2004	
国際特許分類 (IPC) Int.Cl. C08J5/18(2006.01), C08K5/10(2006.01), C08L67/04(2006.01), C08L101/16(2006.01)			
出願人 (氏名又は名称) 三菱樹脂株式会社			

1. この報告書は、PCT35条に基づきこの国際予備審査機関で作成された国際予備審査報告である。法施行規則第57条（PCT36条）の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。
3. この報告には次の附属物件も添付されている。
 - a. 附属書類は全部で 8 ページである。
 - 補正されて、この報告の基礎とされた及び／又はこの国際予備審査機関が認めた訂正を含む明細書、請求の範囲及び／又は図面の用紙（PCT規則70.16及び実施細則第607号参照）
 - 第I欄4. 及び補充欄に示したように、出願時における国際出願の開示の範囲を超えた補正を含むものとこの国際予備審査機関が認定した差替え用紙
- b. 電子媒体は全部で (電子媒体の種類、数を示す)。
配列表に関する補充欄に示すように、電子形式による配列表又は配列表に関連するテーブルを含む。
(実施細則第802号参照)
4. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。
 - 第I欄 国際予備審査報告の基礎
 - 第II欄 優先権
 - 第III欄 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
 - 第IV欄 発明の単一性の欠如
 - 第V欄 PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
 - 第VI欄 ある種の引用文献
 - 第VII欄 国際出願の不備
 - 第VIII欄 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 22.12.2005	国際予備審査報告を作成した日 10.05.2006
名称及びあて先 日本国特許庁 (I P E A / J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 大熊 幸治 電話番号 03-3581-1101 内線 3457 4 J 9042

第I欄 報告の基礎

1. 言語に関し、この予備審査報告は以下のものを基礎とした。

出願時の言語による国際出願

出願時の言語から次の目的のための言語である _____ 語に翻訳された、この国際出願の翻訳文

国際調査 (PCT規則12.3(a)及び23.1(b))

国際公開 (PCT規則12.4(a))

国際予備審査 (PCT規則55.2(a)又は55.3(a))

2. この報告は下記の出願書類を基礎とした。（法第6条（PCT14条）の規定に基づく命令に応答するために提出された差替え用紙は、この報告において「出願時」とし、この報告に添付していない。）

出願時の国際出願書類

明細書

第 1-3, 5-8, 10-17, 22 ページ、出願時に提出されたもの

第 4, 9 ページ*、22.12.2005 付で国際予備審査機関が受理したもの

第 18-21 ページ*、10.04.2006 付で国際予備審査機関が受理したもの

請求の範囲

第 2-6 項、出願時に提出されたもの

第 _____ 項*、PCT19条の規定に基づき補正されたもの

第 1 項*、22.12.2005 付で国際予備審査機関が受理したもの

第 _____ 項*、_____ 付で国際予備審査機関が受理したもの

図面

第 _____ ページ/図、出願時に提出されたもの

第 1 ページ/図*、10.04.2006 付で国際予備審査機関が受理したもの

第 _____ ページ/図*、_____ 付で国際予備審査機関が受理したもの

配列表又は関連するテーブル

配列表に関する補充欄を参照すること。

3. 補正により、下記の書類が削除された。

明細書 第 _____ ページ

請求の範囲 第 _____ 項

図面 第 _____ ページ/図

配列表（具体的に記載すること） _____

配列表に関するテーブル（具体的に記載すること） _____

4. この報告は、補充欄に示したように、この報告に添付されかつ以下に示した補正が出願時における開示の範囲を超えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。（PCT規則70.2(c)）

明細書 第 _____ ページ

請求の範囲 第 _____ 項

図面 第 _____ ページ/図

配列表（具体的に記載すること） _____

配列表に関するテーブル（具体的に記載すること） _____

* 4. に該当する場合、その用紙に "superseded" と記入されることがある。

第V欄 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条（PCT35条(2)）に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性（N） 請求の範囲 1 - 6 有
 請求の範囲 _____ 無

進歩性（I S） 請求の範囲 1 - 6 有
 請求の範囲 _____ 無

産業上の利用可能性（I A） 請求の範囲 1 - 6 有
 請求の範囲 _____ 無

2. 文献及び説明（PCT規則70.7）

文献1：WO 2003/006550 A1（三井化学株式会社）2003.01.23

文献2：JP 11-302521 A（株式会社島津製作所）1999.11.02

文献3：JP 2003-12834 A（三菱樹脂株式会社）2003.01.15

請求の範囲1-6に係る発明は、国際調査報告で引用された文献1-3に対して新規性、進歩性を有する。

文献1-3のいずれにも、使用される乳酸系樹脂を「L体とD体の比率が88:12~85:15若しくは12:88~15:85であるポリ（DL-乳酸）」とすることが記載されておらず、一方、本願発明はそれによりラップフィルムとしてのカット性、耐熱性、包装性において有利な効果を発揮する。

不具合が生じることになる。

[0014] このため、家庭用小巻ラップフィルムには、透明性は勿論のこと、紙箱から引き出してカットする際のカット適性、包装する際の包装適性、電子レンジ加熱に耐える耐熱性等が要求される。

[0015] そこで本発明は、乳酸系樹脂が本来有している生分解性に加え、家庭用ラップフィルムの特性であるカット適性、包装適性、耐熱性を同時に具備した生分解性ラップフィルムを提供せんとするものである。

課題を解決するための手段

[0016] かかる課題を解決するため、本発明の生分解性ラップフィルムは、L体とD体の比率が88:12~85:15若しくは12:88~15:85であるポリ(DL-乳酸)と可塑剤とを含有する乳酸系樹脂組成物を主成分として含有する生分解性ラップフィルムであって、JIS K-7198 A法 (ISO 6721-4に相当。なお、1991年11月1日制定のJIS K-7198 A法は、現在1999年10月20日制定のJIS K-7244-4に置き換えられている。) の動的粘弾性測定法により、周波数10Hz、ひずみ0.1%にて測定した40°Cにおける貯蔵弾性率の値が100MPa~3GPaの範囲にあり、100°Cにおける貯蔵弾性率の値が30MPa~500MPaの範囲にあり、損失正接(tan δ)のピーク値が0.1~0.8の範囲にある乳酸系樹脂組成物を主成分として含有することを特徴とするものである。

[0017] このような物性を備えた生分解性ラップフィルムであれば、家庭用ラップフィルムとしての使用用途に合った腰と柔らかさ、伸びと引張り強度のほか、電子レンジ加熱に耐える耐熱性を備えているため、家庭用ラップフィルムに求められるカット適性、包装適性、耐熱性を同時に具備した生分解性ラップフィルムとなる。

通常の温度における包装適性の面からは、さらに20°Cにおける損失正接(tan δ)の値が0.5以下、特に0.1~0.5の範囲にあることが好ましい。

[0018] また、本発明の生分解性ラップフィルムは、所定以上の結晶化度を備えてるのが好ましい。すなわち、JIS K-7121 (ISO 3146に相当) に従って、示差熱走査型熱量計を用いて昇温速度10°C/分でフィルムを昇温したときの全結晶を融解するのに必要な融解熱量ΔH_mと、昇温中の結晶化に伴い発生する結晶化熱量ΔH_cとの差(ΔH_m-ΔH_c)が10J/g以上であるのが好ましい。ΔH_m-ΔH_cが10J/g以上であれば、フィルムは所望の相対結晶化度に到達し、さらに好ましい包装適性や耐熱性を備えることになる。

要な結晶融解熱量であり、 ΔH_c は、所定の昇温速度でフィルムを一次昇温したときの昇温過程で生じる結晶化の際に発生する熱量である。 $\Delta H_m - \Delta H_c$ は、フィルム中の乳酸系樹脂の結晶化度を示し、 $\Delta H_m - \Delta H_c$ が大きいほど中の乳酸系樹脂の結晶化度が高いことを示す。

(D-1)

ラップフィルムのMD方向(引取方向)に対するTD方向(MD方向の垂直方向)の引張応力比(σ_{MD}/σ_{TD})が、伸び率200%までの範囲において0.4~2.5の範囲にあるのが好ましく、0.5~2.0の範囲にあるのがさらによい。0.4~2.5の範囲内であれば、生分解性フィルムで角張った包装体を包装してもコーナー付近に皺が入り難い。

(本実施形態の生分解ラップフィルムの組成)

本実施形態の生分解ラップフィルムは、乳酸系樹脂及び可塑剤を含有する乳酸系樹脂組成物を主成分として含有する。必要に応じて、さらに生分解性を備えたその他の樹脂成分を主成分として配合することもできる。

(乳酸系樹脂)

本実施形態に用いられる乳酸系樹脂は、構造単位がL-乳酸からなるホモポリマーであるポリ(L-乳酸)、D-乳酸からなるホモポリマーであるポリ(D-乳酸)、L-乳酸及びD-乳酸の両方を構造単位とする共重合体であるポリ(DL-乳酸)のいずれか、或いはこれらのポリマーブレンドを用いることができる。

[0031] ただし、本実施形態の生分解ラップフィルムを製造する条件下では、ポリ(L-乳酸)のような結晶性の高いポリマーを原料に使用すると可塑剤のブリードアウトを生じ易いことが判明している。そこで、少なくともポリ(L-乳酸)よりも結晶性の低い乳酸系樹脂が好ましい。例えばポリ(DL-乳酸)、又は、ポリ(DL-乳酸)とポリ(L-乳酸)或いはポリ(D-乳酸)とのポリマーブレンド体などである。

[0032] ポリ(DL-乳酸)におけるDL構成比としては、例えばL体:D体=100:0~85:15、若しくはL体:D体=0:100~15:85であるのが好ましく、より好ましくは、可塑剤のブリードアウトの観点から、少なくとも後述する実施例4~6で用いたL体:D体=88:12よりも結晶性が低い組成、すなわちL体:D体=88:12~85:15、若しくはL体:D体=12:88~15:85である。

なお、本発明においてホモポリマーとは、理想的にはL-乳酸又はD-乳酸が100

請求の範囲

- (補正後) L体とD体の比率が88:12~85:15若しくは12:88~15:85であるポリ(DL-乳酸)と可塑剤とを含有する乳酸系樹脂組成物を主成分として含有する生分解性ラップフィルムであって、
JIS K-7198 A法の動的粘弾性測定法により、周波数10Hz、ひずみ0.1%にて測定した40°Cにおける貯蔵弾性率の値が100MPa~3GPaの範囲にあり、
100°Cにおける貯蔵弾性率の値が30MPa~500MPaの範囲にあり、
損失正接(tan δ)のピーク値が0.1~0.8の範囲にある乳酸系樹脂組成物を主成分として含有する生分解性ラップフィルム。
- JIS K-7198 A法の動的粘弾性測定法により、周波数10Hz、ひずみ0.1%にて測定した20°Cにおける貯蔵弾性率の値が1GPa~4GPaの範囲にあり、20°Cにおける損失正接(tan δ)の値が0.5以下であることを特徴とする請求項1記載の生分解性ラップフィルム。
- JIS K-7198 A法の動的粘弾性測定法により、周波数10Hz、ひずみ0.1%にて測定した60°Cにおける貯蔵弾性率の値が100MPa~800MPaの範囲にあることを特徴とする請求項1又は2記載の生分解性ラップフィルム。
- 乳酸系樹脂組成物は、乳酸系樹脂と可塑剤とを60:1~99:1の質量割合で含有するものである請求項1~3のいずれかに記載の生分解性ラップフィルム。
- JIS K-7121に従って示差熱走査型熱量計を用いて昇温速度10°C/分でフィルムを昇温したときの全結晶を融解するのに必要な融解熱量ΔHmと、昇温中の結晶化に伴い発生する結晶化熱量ΔHcとの差(ΔHm-ΔHc)が、10J/g以上であることを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の生分解性ラップフィルム。
- フィルムをJIS K-7121に従って示差熱走査型熱量計を用いて昇温速度10°C/分で昇温したときのガラス転移温度と、昇温中の結晶化に伴い発生する結晶化熱量のピーク温度との間の温度に、成形後のフィルムを加熱して6~24時間養生してなる請求項1~5のいずれかに記載の生分解性ラップフィルム。

陶磁器製の皿にエビの天ぷら(長さ160mm程度)2尾を入れ、フィルム包装し、500Wの電子レンジに入れて3分間加熱し、熱による破れ具合を観察し、以下の基準で評価した。

- [0077] ○:穴があかなかった。
- [0078] △:少し穴があいたり、変形したが、使用上問題の無いレベルであった。
- [0079] ×:大きな穴があいたり、大きな変形をし、使用上問題となるレベルであった。

＜包装適性＞

陶磁器製の皿にフィルムを包装した場合の包装適性を、以下の基準で評価した。

- [0080] ○:適度に包装できるレベル。
- [0081] △:少し皺が入るが実用上問題の無いレベル。
- [0082] ×:フィルムが容器に沿わず広がってしまい実用上問題となるレベル。

[0083] [表1]

	組成	貯蔵弹性率			損失正接 ピーク値 —	損失正接値 20°C —	△H _m - △ H _c J/g	応力比 —	カット性 ○	耐熱性 ○	包装適性 ○	フリード 促進試験 ×
		20°C MPa	40°C MPa	100°C MPa								
参考例1	NW4031/TEC=70/30 60°C × 24時間養生	2080	1200	204	0.15	0.08	41	1.16	○	○	△	×
参考例2	NW4050/TEC=85/15 60°C × 24時間養生	2020	774	125	0.2	0.13	32.3	1.18	○	○	○	×
参考例3	NW4050/PX884=90/10 60°C × 24時間養生	2480	1200	167	0.19	0.07	30.1	1.08	○	○	△	△
実施例1	NW4080/PX884=90/10 60°C × 24時間養生	1990	747	88	0.24	0.12	21	1.09	○	○	○	○
実施例2	NW4080/PX884=85/15 60°C × 24時間養生	1070	433	66	0.2	0.16	21	1.08	○	○	○	○
実施例3	NW4080/PX884=93/7 60°C × 24時間養生	3250	1260	94	0.27	0.06	20	1.1	○	○	△	○
参考例4	NW4031/NW4050/TEC=50/50/40 60°C × 24時間養生	1290	1830	250	0.2	0.16	32	1.02	○	○	○	×
参考例5	NW4031/NW4050/NW4080/TEC=45/45/10/30 60°C × 24時間養生	3100	1970	230	0.17	0.045	34	1.2	○	○	△	△
比較例1	NW4031/TEC=70/30	1920	21	110	2.6	0.15	5.1	1.02	×	○	○	×
比較例2	NW4080/PX884=90/10	2450	350	—	3.1	0.052	0	1.06	△	×	○	○
比較例3	NW4080/PX884=85/15	1990	11	13	2.3	0.15	0	1.03	×	×	○	○
比較例4	NW4080/PX884=93/7	2980	1620	20	1	0.03	0	1.05	○	×	×	○

(参考例1)

L体:D体=99:1のポリ(L-乳酸)であるカーギルダウ社製乳酸系樹脂NatureWorks4031D(分子量20万)と、滑剤としてステアリン酸アルミニウム0.1phrを混合し、三菱重工製40mmΦ小型同方向2軸押出機を用いて、ベントロより可塑剤としてグリセリントリエチル(森村商事製シトロフレックス2(表中のTEC)、分子量270、SP値1.46[fedrs法])を質量比で30wt%注入しながら、190°C、200rpmにて溶融して押出し、キャスト法にて温度200°Cで10μmのフィルムを成形した後、60°Cにて24時間養生させた。

(参考例2)

L体:D体=95:5のポリ(DL-乳酸)であるカーギルダウ社製乳酸系樹脂Nature Works4050(分子量20万)と、滑剤としてステアリン酸アルミニウム0.1phrを混合し、三菱重工製40mmΦ小型同方向2軸押出機を用いて、ベントロより可塑剤としてグリセリン酸トリエチル(森村商事製シトロフレックス2、分子量270、SP値11.46[fedrs法])を質量比で15wt%注入しながら、190°C、200rpmにて溶融して押出し、キャスト法にて温度200°Cで10μmのフィルムを成形した後、60°Cにて24時間養生させた。

(参考例3)

L体:D体=95:5のポリ(DL-乳酸)であるカーギルダウ社製乳酸系樹脂Nature Works4050(分子量20)と、滑剤としてステアリン酸アルミニウム0.1phrを混合し、三菱重工製40mmΦ小型同方向2軸押出機を用いて、ベントロより可塑剤としてアシピン酸エステル(旭電化製 PX-884、分子量650、SP値11.3[fedrs法])を質量比で10wt%注入しながら、190°C、200rpmにて溶融して押出し、キャスト法にて温度200°Cで10μmのフィルムを成形した後、60°Cにて24時間養生させた。

(実施例1)

L体:D体=88:12のポリ(DL-乳酸)であるカーギルダウ社製乳酸系樹脂Nature Works4060(分子量19万)と、滑剤としてステアリン酸アルミニウム0.1phrを混合し、三菱重工製40mmΦ小型同方向2軸押出機を用いて、ベントロより可塑剤としてアシピン酸エステル(旭電化製 PX-884、分子量650、SP値11.3[fedrs法])を質量比で10wt%注入しながら、190°C、200rpmにて溶融して押出し、キャスト法にて温度200°Cで10μmのフィルムを成形した後、60°Cにて24時間養生させた。

(実施例2)

L体:D体=88:12のポリ(DL-乳酸)であるカーギルダウ社製乳酸系樹脂Nature Works4060(分子量19万)と、滑剤としてステアリン酸アルミニウム0.1phrを混合し、三菱重工製40mmΦ小型同方向2軸押出機を用いて、ベントロより可塑剤としてアシピン酸エステル(旭電化製 PX-884、分子量650、SP値11.3[fedrs法])を質量比で15wt%注入しながら、190°C、200rpmにて溶融して押出し、キャスト法にて温度200°Cで10μmのフィルムを成形した後、60°Cにて24時間養生させた。

(実施例3)

L体:D体=88:12のポリ(DL-乳酸)であるカーギルダウ社製乳酸系樹脂NatureWorks4060(分子量19万)と、滑剤としてステアリン酸アルミニウム0.1phrを混合し、三菱重工製40mmΦ小型同方向2軸押出機を用いて、ベントロより可塑剤としてアジピン酸エステル(旭電化製 PX-884、分子量650、SP値11.3[fedrs法])を質量比で7wt%注入しながら、190°C、200rpmにて溶融して押出し、キャスト法にて温度200°Cで10μmのフィルムを成形した後、60°Cにて24時間養生させた。

(参考例4)

L体:D体=99:1のポリ(L-乳酸)であるカーギルダウ社製乳酸系樹脂NatureWorks4031D(分子量20万)と、L体:D体=95:5のポリ(DL-乳酸)であるカーギルダウ社製乳酸系樹脂NatureWorks4050(分子量20万)とを、4031D:4050=50wt%:50wt%でドライブレンドし、滑剤としてステアリン酸アルミニウム0.1phrを混合し、三菱重工製40mmΦ小型同方向2軸押出機を用いて、ベントロより可塑剤としてクエン酸トリエチル(森村商事製シロフレックス2、分子量270、SP値11.46[fedrs法])を質量比で40wt%注入しながら、190°C、200rpmにて溶融して押出し、キャスト法にて温度200°Cで10μmのフィルムを成形した後、60°Cにて24時間養生させた。

(参考例5)

L体:D体=99:1のポリ(L-乳酸)であるカーギルダウ社製乳酸系樹脂NatureWorks4031D(分子量20万)と、L体:D体=95:5のポリ(DL-乳酸)であるカーギルダウ社製乳酸系樹脂NatureWorks4050(分子量20万)と、L体:D体=88:12のポリ(DL-乳酸)であるカーギルダウ社製乳酸系樹脂NatureWorks4060(分子量19万)とを、4031D:4050:4060=45wt%:45wt%:10wt%でドライブレンドし、滑剤としてステアリン酸アルミニウム0.1phrを混合し、三菱重工製40mmΦ小型同方向2軸押出機を用いて、ベントロより可塑剤としてクエン酸トリエチル(森村商事製シロフレックス2、分子量270、SP値11.46[fedrs法])を質量比で30wt%注入しながら、190°C、200rpmにて溶融して押出し、キャスト法にて温度200°Cで10μmのフィルムを成形した後、60°Cにて24時間養生させた。

<ブリード促進試験>

上記実施例1～3及び参考例1～5で得られたフィルムについて次のようなブリード促進試験を行った。すなわち、MD方向10cm、TD方向10cmのフィルムを、40°C、40%RH雰囲気中に30日間放置し、フィルム表面への可塑剤の浮き出しの有無を目視で確認した。

[0084] その結果、参考例1、2及び4に比べ、実施例1、2、3、参考例3及び5が優れていた。その中でも実施例1、2、3は全くブリードが確認されず特に優れていた。

(比較例1)

L体:D体=99:1のポリ(L-乳酸)であるカーギルダウ社製乳酸系樹脂NatureWorks4031D(分子量20万)と、滑剤としてステアリン酸アルミニウム0.1phrを混合し、三菱重工製40mmΦ小型同方向2軸押出機を用いて、ベントロより可塑剤としてグリセリン酸トリエチル(森村商事製シロフレックス2、分子量270、SP値11.46[fedrs法])を質量比で30wt%注入しながら、190°C、200rpmにて溶融して押出し、キャスト法にて温度200°Cで10μmのフィルムを成形した。

[0085] 結晶化度が低く、40°Cでの弾性率が20.8MPaと低く、カット性に劣り、耐熱性評価では少し穴が空いたが実用上問題ないレベルのフィルムとなった。

(比較例2)

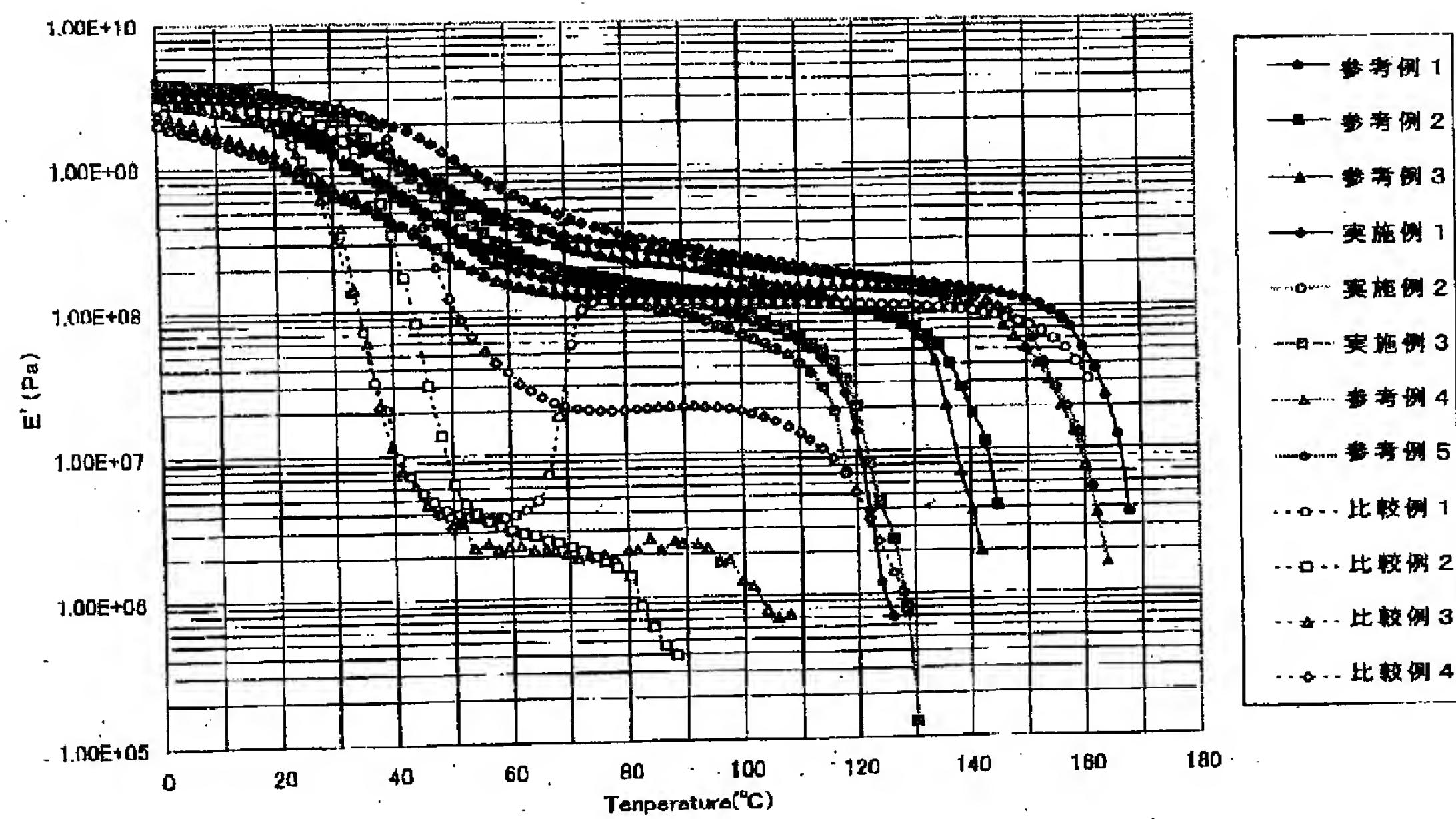
L体:D体=88:12のポリ(DL-乳酸)であるカーギルダウ社製乳酸系樹脂NatureWorks4060(分子量19万)と、滑剤としてステアリン酸アルミニウム0.1phrを混合し、三菱重工製40mmΦ小型同方向2軸押出機を用いて、ベントロより可塑剤としてアセト酸エステル(旭電化製 PX-884、分子量650、SP値11.3[fedrs法])を質量比で10wt%注入しながら、190°C、200rpmにて溶融して押出し、キャスト法にて温度200°Cで10μmのフィルムを成形した。

[0086] 本フィルムは40°Cでの弾性率が350MPaとなり、カット性はやや劣るもの実用上問題ないレベルであったが、全く結晶化してないため100°Cでの弾性率は1MPa以下となり、耐熱性評価では大きな穴があき、さらに陶磁器や天ぷらにフィルムが粘着する結果となった。

(比較例3)

L体:D体=88:12のポリ(DL-乳酸)であるカーギルダウ社製乳酸系樹脂Nature

[図1]



[図2]

